I.

# Die Druckabhängigkeit des Kirkendall-Effektes am System Indium-Thallium

II.

# Potentiometrische Bestimmung der Beweglichkeit der Minoritätsträger in Ionenkristallen

## DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
DIETER HEITKAMP
aus Recklinghausen

Göttingen 1959

D 7

---

Referent: Professor Dr. W. Jost
Korreferent: Professor Dr. P. Haasen
Tag der mündlichen Prüfung: 15. 5. 1959

*Überreicht vom Verfasser*

Sonderdruck aus: „Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge", 21, 1/2, 1959
Herausgegeben von Th. Förster, W. Jost, G.-M. Schwab

# Die Druckabhängigkeit des KIRKENDALL-Effektes im System *In—Tl*

Von

D. HEITKAMP

Mit 2 Abbildungen im Text

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
FRANKFURT AM MAIN
1959

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

40/61

# Die Druckabhängigkeit des KIRKENDALL-Effektes im System *In—Tl*

Von

D. HEITKAMP

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 4. 3. 59)

**Zusammenfassung**

Das System *In-Tl* zeigt einen KIRKENDALL-Effekt. Die beobachtete Druckabhängigkeit ist fast doppelt so groß wie der Einfluß des Druckes auf die Selbstdiffusion der beiden Komponenten.

Die Druckabhängigkeit des KIRKENDALL-Effektes im System Indium-Thallium wurde gemessen, um zu entscheiden, inwieweit sich außer der Diffusion der beiden Komponenten weitere Teilvorgänge durch ihre Druckabhängigkeit bemerkbar machen. Nach dem Zustandsdiagramm (vgl. HANSEN[1]) sind beide Metalle bis zu etwa 50 Gew.-% *Tl* lückenlos mischbar. Man hat also die Möglichkeit, den KIRKENDALL-Effekt auf der Indium-Seite in einem relativ großen Konzentrationsbereich zu untersuchen.

## Herstellung der Diffusionsproben

Die reinen Ausgangsmetalle zur Herstellung der Probenlegierungen hatten die Reinheitsgrade

*In* 99,99%
*Tl* 99,95 bis 99,98%.

Die Legierungen (in Form von zylindrischen Stangen von 5 mm Durchmesser) wurden wegen der großen Korrosionsneigung des Thallium sämtlich im Vakuum hergestellt. Die Diffusionsproben waren aus

[1] M. HANSEN, Handbuch der Zweistofflegierungen, Berlin 1936.

4 Legierungsstücken in abwechselnder Reihenfolge (ABAB) zusammengesetzt. Dabei entspricht A der Legierung *In* mit 25 Gew-% *Tl* und B der Legierung *In* mit 5 Gew.-% *Tl*. Die Einzelstücke waren 3 bis 4 mm lang. Die zur Verschweißung bestimmten Stirnflächen der einzelnen Probenteile wurden in einem Mikrotom unter Schutzgas hergestellt und in einer Plexiglasmatrize unter 1200 kg/cm² Druck bei Zimmertemperatur aufeinandergepreßt. Die in die Grenzflächen eingelegten Markierungsdrähte (Durchmesser 50 $\mu$) wurden anschließend dicht über der Oberfläche abgeschert.

### Messung der Wanderung der Schweißebene

Zur quantitativen Beobachtung des KIRKENDALL-Effektes wurden die Längenänderungen der mittleren Legierungsstücke (BA), d.h. die Abstände der markierten Schweißebenen, in Abhängigkeit von der Diffusionsdauer und der Temperatur beobachtet. Dadurch war man von einem festen Bezugspunkt auf den Proben unabhängig. Bei der gewählten Anordnung hatte man überdies den Vorteil, bei der symmetrischen Wanderung der 3 Grenzflächen mit deren Abstand jeweils die doppelte Verschiebung messen zu können. Das war in Anbetracht der Kleinheit der Effekte am vorliegenden System zur Erhöhung der Genauigkeit erforderlich.

Die Längenmessungen wurden mit einem Komparator ausgeführt. (Mittlerer Absolutfehler $\pm$ 0,5 $\mu$.) Zur Ausschaltung von Längenänderungen durch plastische Deformation waren die zu vermessenden Proben an ihrer Stirnseite an einer Halterung befestigt.

Etwa 30 Proben wurden bei 2 verschiedenen Diffusionstemperaturen (134,8 und 150,0 °C) untersucht. Die Temperatur der Hauptserie (150,0 °C) lag relativ zum Schmelzpunkt der Legierungen sehr hoch und garantierte so in Diffusionszeiten von 2 bis 3 Wochen gut meßbare Effekte. Andererseits ist sie noch 5,5 °C unter dem von ECKERT und DRICKAMER[2] beobachteten kritischen Bereich, in dem die Diffusionskoeffizienten um 3 Zehnerpotenzen wachsen. Zur Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur diente ein Ölbad, das auf ein Zehntel Grad genau thermostatiert war. Die Proben wurden nur in evakuierten Glasgefäßen der Diffusionstemperatur ausgesetzt.

Die Meßergebnisse waren unabhängig von der Art der Markierung (*Cu*-, *Mo*-Drähte sowie Korngrenzen in der Schweißnaht) und gut

[2] R. E. ECKERT und H. G. DRICKAMER, J. chem. Physics **20** (1952) 13.

reproduzierbar. Aus den untersuchten Serien sind zwei Messungen in Abb. 1 wiedergegeben. Die Legierung mit dem höheren *Tl*-Gehalt (25%) weist eine Längenzunahme, diejenige mit dem geringeren *Tl*-Gehalt (5%) eine Längenabnahme auf. Die beobachteten positiven

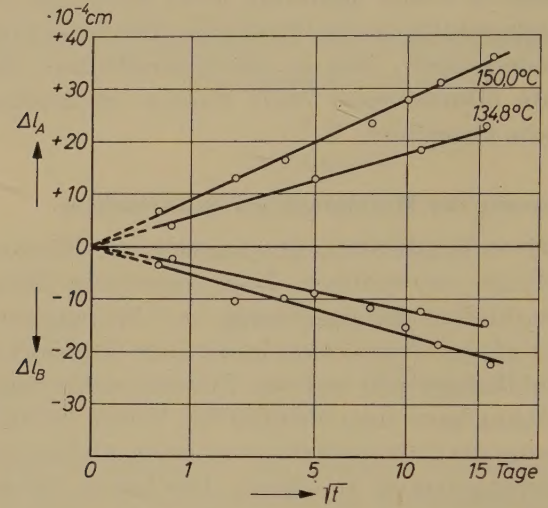


Abb. 1. Längenänderung der mittleren Probestücke B, A. (Die Abstände auf der Ober- und Unterseite der Proben sind gemittelt)

($\Delta l_A$) und negativen ($\Delta l_B$) Dimensionsänderungen lassen sich, abgesehen vom Anfangsstadium (in Abb. 1 gestrichelt gekennzeichnet), gut durch ein parabolisches Zeitgesetz beschreiben:

$$l_A = a\sqrt{t}$$
$$l_B = -b\sqrt{t}\,.$$

$a$ und $b$, die Zeitkoeffizienten mit der Dimension cm · $\sec^{-\frac{1}{2}}$, sind ein Maß für die Größe des KIRKENDALL-Effektes. Die positiven und negativen Längenänderungen verhalten sich durchschnittlich wie 5:3, so daß insgesamt eine Längenzunahme der Gesamtprobe resultiert. Bemerkenswert ist die aus Abb. 1 ersichtliche relativ große Stetigkeit der Schweißebenenwanderung in diesem System.

### Formänderungen an der Oberfläche

Eingehende kristallographische Untersuchungen zum KIRKENDALL-Effekt werden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Oberflächliche Lochbildung war nicht zu beobachten. Indessen bildeten

sich im späteren Stadium der Diffusion Risse, die von der Schweißnaht ausliefen und auf die Existenz von Spannungen im Innern des Diffusionsbereichs hinweisen. Ohne auf Schliffbilder angewiesen zu sein, ließen sich Oberflächenprofile quantitativ mit dem Mikroskop erfassen: Indem man die Tatsache ausnutzt, daß bei starker Vergrößerung und großer Apertur die Tiefenschärfe sehr gering ist, kann man mit einem geeigneten Mikroskop mit Vertikalskala noch geringe Höhendifferenzen zwischen 2 Punkten feststellen, auf die man jeweils scharf einstellt. Die Meßgenauigkeit beträgt $\pm 1\,\mu$. Die Abb. 2 zeigt Oberflächenprofile zu beiden Seiten der Schweißebene für verschiedene Diffusionszeiten bei einer Temperatur von 150,0 °C. Man erkennt vor allem die Ausbildung einer Einschnürung auf der *Tl*-armen Seite. Eine entsprechende Aufwölbung auf der anderen Seite ist nicht zu beobachten.

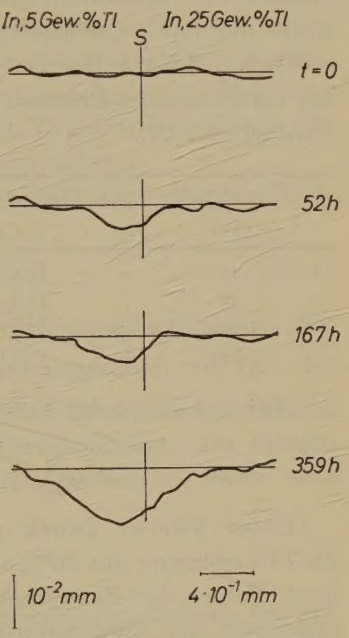


Abb. 2. Oberflächenprofile (*S*: Schweißebene)

### Druckabhängigkeit der Schweißebenenänderung

Zur Druckerzeugung stand eine Apparatur bis zu einem Maximaldruck von 6000 at zur Verfügung*. Als Druckübertragerflüssigkeit eignete sich *n*-Heptan, dessen Stockpunkt bei 0 °C oberhalb von 11 000 at liegt. Der Meßautoklav war in einem Ölbad auf 150,0 ± 0,1 °C thermostatiert. Die Innentemperatur wurde vor Beginn der Druckversuche mit einem Widerstandsthermometer kontrolliert und die gemessene Aufheiz- bzw. Abkühlzeit des Autoklaven für die Bestimmung der Diffusionsdauer berücksichtigt.

Um einen eindeutigen Vergleich sicherzustellen, wurde der KIRKENDALL-Effekt jeweils an *einer* Probe beobachtet, die nacheinander unter Normaldruck und bei 3500 und 5400 at diffundierte. Etwaige irreversible plastische Deformationen bei jeder erneuten Druckanwendung

* Vgl. K. WAGENER[3].

[3] K. WAGENER, Z. physik. Chem. Neue Folge erscheint gleichzeitig.

können die Längenmessungen nicht beeinflußt haben. In einem Blindversuch wurde eine Probe kurzzeitig 5000 at Druck ausgesetzt. Die Vermessung vor und nach der Druckeinwirkung lieferte den gleichen Wert.

Über die Ergebnisse zur Druckabhängigkeit des KIRKENDALL-Effektes ist bereits berichtet worden[4]. Die Längenänderungen verlaufen unter Druck eindeutig langsamer. Das Wurzelgesetz bleibt erhalten; es vermindern sich lediglich die Zeitkoeffizienten. Die Mittelwerte der nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme errechneten Zeitkoeffizienten $a$ und $b$ aller untersuchten Probenserien bei verschiedenen Drucken und Temperaturen sind in der Tabelle zusammengestellt.

| Überdruck [at] | Temperatur [°C] | $a \cdot 10^6$ [cm · sec$^{-\frac{1}{2}}$] | $b \cdot 10^6$ [cm · sec$^{-\frac{1}{2}}$] |
|---|---|---|---|
| 0 | 134,8 | 1,92 | 1,42 |
| 0 | 150,0 | 3,09 | 1,74 |
| 3500 | 150,0 | 2,17 | 1,36 |
| 5400 | 150,0 | 1,45 | (1,16) |

Man entnimmt der Tabelle die Proportionen:

$$\frac{a_0}{a_{3500}} = 1{,}41 \qquad \frac{a_0}{a_{5400}} = 2{,}13.$$

Unter 3500 at Druck nimmt die Längenzunahme der 5%igen *In-Tl*-Legierung um 30% ab, unter 5400 at um 53%. Bei einem mittleren Fehler der Einzelmessung von 4,1% liegen diese Effekte weit außerhalb der Fehlergrenze. Inwieweit der Druckeinfluß linear ist, kann innerhalb der Meßgenauigkeit nicht entschieden werden. Eine große Abweichung von der Linearität ist aber zumindest nicht zu entnehmen. Ein zweites wichtiges Ergebnis ist die erhöhte Stetigkeit des Verlaufs der Wanderung unter hohem Druck gegenüber dem bei Normaldruck. Die mittlere Streubreite ist von $\pm 2\,\mu$ auf $\pm 0{,}5\,\mu$ gesunken.

## Diskussion

Die Meßergebnisse über die Diffusion und ihre Begleiterscheinungen an Indium-Thallium-Legierungen zeigen eindeutig die Existenz eines KIRKENDALL-Effektes an diesem System. Das gefundene Vorzeichen des Effektes, nämlich eine Längenzunahme des Probenteils mit dem

[4] D. HEITKAMP, W. JOST und K. WAGENER, Z. physik. Chem. Neue Folge **19** (1959) 121.

höheren *Tl*-Gehalt bedeutet phänomenologisch, daß der Durchtritt von Indium-Atomen durch die Grenzfläche von der *Tl*-armen zur *Tl*-reichen Legierung größer ist als der Thallium-Strom in umgekehrter Richtung. Dieser Befund deckt sich mit der Beobachtung von WAGENER[3], daß der Selbstdiffusionskoeffizient von Indium in dem in Frage stehenden Konzentrationsbereich (*In* mit 5 bis 25 Gew.-% *Tl*) größer ist als der entsprechende von Thallium.

Unter hohen Drucken sinkt die Geschwindigkeit der KIRKENDALL-Wanderung stark ab. Es ist zunächst durch einen Vergleich mit dem Erwartungswert aus den DARKENschen phänomenologischen Gleichungen zu prüfen, inwieweit der beobachtete Druckeinfluß durch die Druckabhängigkeit der Diffusion erklärt werden kann.

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Schweißebene ist nach DARKEN[5]

$$v = (D^*_{In} - D^*_{Tl})\, g_{In} \frac{\partial c_{In}}{\partial \xi}. \tag{1}$$

Darin bedeuten $D^*_{In}$ und $D^*_{Tl}$ die Selbstdiffusionskoeffizienten der beiden Komponenten, $\frac{\partial c_{In}}{\partial \xi}$ den Konzentrationsgradient am Ort der betrachteten Ebene und $g_{In}$ den thermodynamischen Faktor, der die Abweichungen vom idealen Verhalten berücksichtigt. Im idealen Fall (konzentrationsunabhängige Diffusionskoeffizienten) kann man schreiben

$$v = k \cdot \frac{D^*_{In} - D^*_{Tl}}{\sqrt{D_c t}} \tag{2}$$

($k$ = Konstante). $D_c$ ist der chemische Diffusionskoeffizient, der mit den Selbstdiffusionskoeffizienten nach DARKEN in dem Zusammenhang

$$D_c = x_{In}\, D^*_{Tl} + x_{Tl}\, D^*_{In} \tag{3}$$

steht. Die Verschiebung der Markierungsebene ist empirisch*

$$\Delta l = a \sqrt{t}$$

und wegen

$$\frac{d(\Delta l)}{dt} = v = \frac{a}{2\sqrt{t}}$$

gilt

$$v \sqrt{t} = \frac{a}{2}. \tag{4}$$

*Die Längenabnahme $\Delta l_B$ wird nicht zur Auswertung herangezogen, da sie wegen der Talbildung (Abb. 2) in geringerem Maße die Voraussetzungen der Gl. (1) erfüllt.

[5] L. S. DARKEN, Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. **175** (1948) 184.

Die Zeitkonstante kann dem Experiment entnommen werden. Für ihr Verhältnis mit und ohne Druckanwendung (Index $o$ und $p$) hat man nach Gl. (2) in Verbindung mit den Beziehungen (3) und (4) zu schreiben

$$\frac{a_o}{a_p} = \frac{(D^*_{In} - D^*_{Tl})_o}{(D^*_{In} - D^*_{Tl})_p} \sqrt{\frac{x_{Tl}(D^*_{In} - D^*_{Tl})_p + D^*_{Tl_p}}{x_{Tl}(D^*_{In} - D^*_{Tl})_o + D^*_{Tl_o}}} . \tag{5}$$

Zur Druckabhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten wird auf die Arbeit von WAGENER[3] verwiesen. Danach ist im Mittel

$$\frac{D^*_o}{D^*_{5000}} = 2{,}3 . \tag{6}$$

Eine für die Abschätzung nicht unwesentliche unterschiedliche Abhängigkeit der Diffusion vom Druck für $In^{114}$ und $Tl^{204}$ in $In$-$Tl$-Legierungen mit verschiedenem $Tl$-Gehalt konnte innerhalb der Meßgenauigkeit nicht gefunden werden. Man hat also gemäß Gl. (5) und (6)

$$\left(\frac{a_o}{a_{5000}}\right)^2 = 2{,}3 .$$

Andererseits ist der experimentell bestimmte Wert

$$\left(\frac{a_o}{a_{5000}}\right)^2 = 3{,}9$$

um den Faktor 1,7 größer.

Der KIRKENDALL-Effekt nimmt also unter Druck in stärkerem Maße ab, als man es nach der Druckabhängigkeit der Diffusion zu erwarten gehabt hätte. Danach ist anzunehmen, daß der Druck nicht nur über die Platzwechselenergie der diffundierenden Atome, sondern darüber hinaus noch über weitere Parameter auf den KIRKENDALL-Effekt einwirkt. Die Diskrepanz wird sich teilweise formal durch eine Veränderung des thermodynamischen Faktors unter Druck beschreiben lassen. Es erscheint indessen unerläßlich, die neben der Diffusion wirksamen kinetischen Vorgänge bei der Einstellung der Konzentration der Leerstellen sowie auch plastischen Fluß mit in Betracht zu ziehen. Darüber soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Herrn Prof. Dr. W. JOST danke ich sehr für die Anregung und Förderung dieser Arbeit.

Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

*Überreicht vom Verfasser*

Sonderdruck aus: „Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge", 25, 1/2, 1960
Herausgegeben von Th. Förster, W. Jost, G.-M. Schwab

# Beweglichkeit der Minoritätsträger in Ionenkristallen

Von

**D. Heitkamp**

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Mit 2 Abbildungen im Text

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.
FRANKFURT AM MAIN
1960

# Beweglichkeit der Minoritätsträger in Ionenkristallen

Von

D. Heitkamp

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 3. 2. 60)

Es wird eine Methode angegeben, mit deren Hilfe die Beweglichkeit der Minoritätsträger (Ladungsträger mit dem geringsten Leitfähigkeitsanteil) in Ionenkristallen in einer nichtstationären Meßweise rein potentiometrisch bestimmt werden kann. Das Verfahren liefert auch die Konzentrationsabhängigkeit der Beweglichkeit.

Die Kenntnis sehr geringer Elektronenleitungsanteile in typischen Ionenleitern und sehr kleiner Ionenleitungsanteile in typischen Elektronenleitern unter den Ionenkristallen ist zum Verständnis vieler Anlauf- und Zunderprozesse von Bedeutung. Es sind leistungsfähige Methoden entwickelt worden, die eine Bestimmung des Leitfähigkeitsanteils der Minoritätsträger in Ionenkristallen gestatten. Die klassische Überführungsmethode von Tubandt[1] ist bei sehr kleinen Überführungszahlen ($< 0{,}01$) nicht mehr mit hinreichender Genauigkeit anwendbar. Geringere Anteile von Ionen- oder Elektronenleitung können nach Hebb[2] und Wagner[3] noch sicher aus Potential-Orts- bzw. Stromdichte-Spannungs-Kurven geeigneter galvanischer Zellen ermittelt werden.

Oft ist jedoch eine getrennte Ermittlung der Beweglichkeit der Minoritätsträger erwünscht*. In Verbindung mit einer der genannten

* Auf eine vollständige Aufzählung aller möglichen Methoden zur Bestimmung der Beweglichkeit von Ionen und Elektronen soll verzichtet werden.

[1] C. Tubandt, Ber. d. Naturf.-Gesellsch. zu Halle **4** (1917) 21; Handb. d. Exp. Phys. (Wien-Harms) Bd. XII, 1, S. 412, Leipzig (1933).

[2] M. H. Hebb, J. chem. Physics **20** (1952) 185.

[3] C. Wagner, International Committee of Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, Proceedings of the 7th Meeting Lindau 1955 (Butterworth Publications, London 1957); Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 4.

Methoden zur Messung der Leitfähigkeit der Minoritätsträger wäre dann zusätzlich auch eine Aussage über deren Konzentrationen möglich. Es soll hier gezeigt werden, daß man in bestimmten Fällen allein aus einfachen potentiometrischen Messungen ohne Kenntnis des Stromes der Minoritätsträger auf deren Beweglichkeit schließen kann.

Vorgegeben ist eine bestimmte experimentell festzulegende Anfangsverteilung des elektrochemischen Potentials der Minoritätsträger in der Probe. Diese Verteilung realisiert man experimentell etwa über die Gasphase durch Vorgabe zweier verschiedener äußerer Partialdampfdrucke einer Komponente des Ionenkristalls.

Ist beispielsweise Silberjodid die Meßsubstanz, so hat man in Gegenwart von Joddampf vom Partialdruck $p_{J_2}$ die Gleichgewichte:

$$J_2\,(\text{Gas}) \rightleftarrows 2J\,(\text{Kristall})$$

und im Kristall

$$J \rightleftarrows J^- + \text{Defektelektron } \oplus$$

mit den zugehörigen Gleichgewichtsbedingungen für die chemischen Potentiale:

$$\mu_{J_2}\,(\text{Gas}) = \mu^0_{J_2} + RT \ln p_{J_2} = 2\mu_J\,(\text{Kristall})$$

$$\mu_J = \mu_{J^-} + \mu_\oplus .$$

Durch Vorgabe von $p_{J_2}$ ist also das chemische Potential der Defektelektronen als Minoritätsträger $\mu_\oplus$ festgelegt. (Die Jodionen sind erfahrungsgemäß praktisch unbeweglich; die Silberionen liefern den Hauptanteil der Leitfähigkeit im gesamten Temperaturbereich.)

Bei ungleichen Partialdrucken zu beiden Seiten der Probe setzt Diffusion der beweglichen Ladungsträger ein, bis die zugehörige Gleichgewichtsverteilung ihres elektrochemischen Potentials, d. h. auch ihrer Konzentration im Innern des Kristalls hergestellt ist. Die zum Konzentrationsausgleich einsetzende Diffusion der beweglichen Ladungsträger ist bereits ausführlich von WAGNER[4,5] behandelt worden. Im allgemeinen Fall hängt der Diffusionskoeffizient von den Beweglichkeiten aller beteiligten geladenen Teilchen ab, die aus

[4] C. WAGNER, Z. physik. Chem. **21** (1933) 25.
[5] C. WAGNER, Z. physik. Chem. **32** (1936) 447.

Elektroneutralitätsgründen nicht unabhängig voneinander wandern können. Die Verhältnisse werden jedoch in Grenzfällen besonders einfach, wenn nämlich

a) die Konzentration der fehlgeordneten Ionen und die Ionen-Teilleitfähigkeit sehr groß sind im Vergleich zu den entsprechenden Größen der Elektronen* (Elektronen als Minoritätsträger) und

b) die Konzentration der Elektronen sehr groß ist im Vergleich zu der der fehlgeordneten Ionen (Ionen als Minoritätsträger).

Im ersten Fall bestimmt die Beweglichkeit der Elektronen die Diffusionsgeschwindigkeit:

$$D_1 = \frac{u_{el} RT}{F}, \tag{1a}$$

im zweiten Fall der Selbstdiffusionskoeffizient des einzelnen fehlgeordneten Ions (vgl. Wagner[5]):

$$D_2 = \frac{u_{ion} RT}{|z| F}. \tag{1b}$$

(Benutzte Größen: $D$ der Diffusionskoeffizient, gemessen in $[cm^2 \cdot sec^{-1}]$, $u$ die Teilchenbeweglichkeit in $[cm^2 \cdot Volt^{-1} \cdot sec^{-1}]$, $z$ die zugehörige Ladungszahl, $F$ die Faradayladung in [Amp · sec · $mol^{-1}$], $R$ die Gaskonstante in [Watt · sec · $Grad^{-1}$ · $mol^{-1}$] und $T$ die absolute Temperatur.) Die Diffusion der Ladungsträger mit dem geringsten Konzentrations- und Leitfähigkeitsanteil ist also der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Aus der Messung des stationären Diffusionsstromes, etwa durch Anlaufmessungen, wird man in beiden Fällen ohne Kenntnis der Konzentration der betrachteten Minoritätsträger nicht unmittelbar auf die Beweglichkeit schließen können. Es gelingt jedoch in einer nichtstationären Meßweise, das Produkt aus Konzentration und Beweglichkeit aufzuspalten und die Beweglichkeit zu bestimmen. Zu dem Zweck verfolgt man die Diffusion der Ladungsträger bis zur stationären Gleichgewichtslage an einem oder mehreren Orten der Probe durch Messung der Zeitabhängigkeit des elektrischen Potentials, das die zeitliche Änderung des chemischen Potentials und damit der Konzentration an dem betreffenden Punkt im Innern des Kristalls gegenüber einem konstanten Wert an der Oberfläche angibt**.

* Überschuß- oder Defektelektronen.

** Bei Alkalihalogeniden konnte die Diffusionsgeschwindigkeit der Elektronen vermöge der Farbzentrenbildung auch optisch verfolgt werden. Vgl. O. Stasiw, Physik. Z. **36** (1935) 737.

Zur Beschreibung und Messung der nichtstationären Meßvorgänge geht man vom 2. Fickschen Diffusionsgesetz in der Form

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{uRT}{|z|F}\frac{\partial c}{\partial x}\right) \tag{2}$$

aus. Darin ist $c$ die Teilchenkonzentration des jeweiligen Minoritätsträgers im Grenzfall a oder b, gemessen in [mol · cm$^{-3}$], $u$ die zugehörige Beweglichkeit und $t$ die Zeit in [sec]. Die experimentellen Bedingungen sind so zu wählen, daß Gl. (2) eine einfache Lösung hat. Dabei sei vorausgesetzt, daß die Teilchenbeweglichkeit konstant ist.

Der Probenkörper habe die Form eines Zylinders der Länge $l$, wobei noch anzunehmen ist, daß die Diffusion nur in Richtung $x$ verläuft. Dann hat Gl. (2) für die Randbedingungen

$$\begin{aligned} c &= c(l) && \text{für } 0 < x \leq l \text{ und } t = 0 \\ & \text{sowie} && \text{für } x = l \quad \text{und } t \geq 0 \\ c &= c(0) && \text{für } x = 0 \quad \text{und } t \geq 0 \end{aligned}$$

die Lösung (vgl. Abb. 1):

$$c(x,t) = c(0) + [c(l) - c(0)]\left[\frac{x}{l} + \frac{2}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n}\sin\frac{n\pi x}{l}\,e^{-n^2\alpha t}\right] \tag{3}$$

mit

$$\alpha = \frac{u\,RT\,\pi^2}{|z|F\,l^2}\,.$$

Wählt man andererseits die Länge $l$ des Probenkörpers so groß, daß der Diffusionsstrom innerhalb der Meßzeiten das Probenende nicht erreicht, so kann man das Diffusionsmedium als halbunendlich auffassen ($l \approx \infty$) und erhält dann für dieselben Randbedingungen wie oben [$c(l)$ ist dabei durch $c(\infty)$ zu ersetzen] die Lösung:

$$c(x,t) = c(0) + [c(\infty) - c(0)]\,\psi\left(\frac{x}{2\sqrt{\frac{uRT}{|z|F}\,t}}\right) \tag{4}$$

($\psi$: Gausssche Fehlerfunktion).

Zur Messung der in den Gln. (3) und (4) als Funktion von Ort und Zeit dargestellten Konzentration ist das sich jeweils einstellende elektrische Potential zwischen zwei Elektroden an verschiedenen Stellen der Probe geeignet. Es setzt sich aus zwei (experimentell nicht trennbaren) Anteilen zusammen, den Phasengrenzpotentialen und

dem Diffusionspotential. Letzteres findet man nach WAGNER[5] bei der Bewegung der Minoritätsträger in den genannten Grenzfällen vernachlässigbar klein. Es bleiben also lediglich die Phasengrenzpotentiale zu berücksichtigen. Haben die Meßelektroden die Eigenschaft, daß ihre Phasengrenze zum Kristall nur für die Minoritätsträger als potentialbestimmende Ladungsteilchen durchlässig sind,

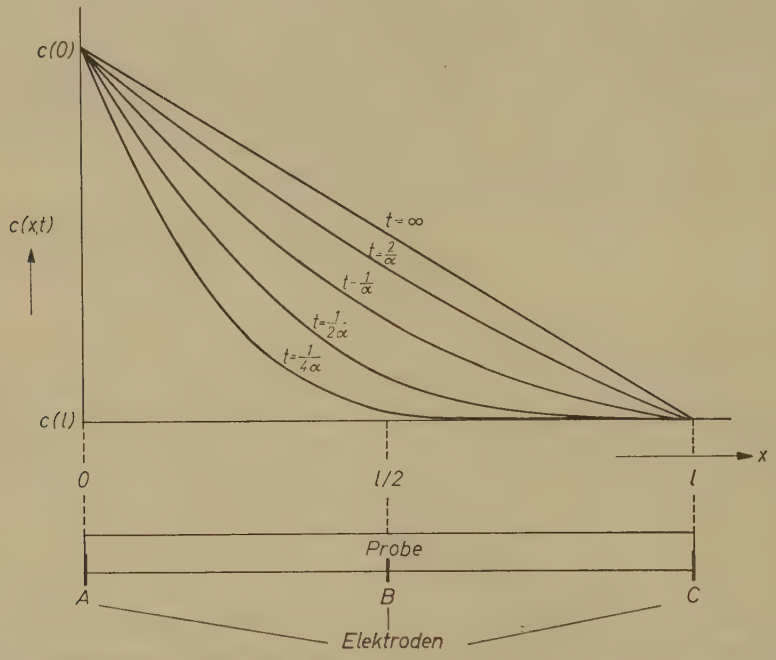


Abb. 1. Konzentrationsverteilung der diffundierenden Minoritätsträger in der Probe zu verschiedenen Zeiten nach Gl. (3) ($c$ und $x$ in willkürlichen Einheiten)

so mißt man zwischen den Stellen $x_1$ und $x_2$ das durch die örtlichen Konzentrationen $c(x)$ der Minoritätsträger bestimmte Potential:

$$\Phi = \frac{RT}{|z|F} \ln \frac{c(x_1)}{c(x_2)} . \tag{5}$$

Man nimmt zur Messung zweckmäßig drei Elektroden und legt sie an den Anfang ($A$), das Ende ($C$) und an einen weiteren Punkt ($B$) der Diffusionsstrecke (vgl. Abb. 1). Zu Beginn der Messung ($t = 0$) hat das Potential zwischen den Elektroden $B$ und $C$ entsprechend der zur

Lösung der Gl. (2) angenommenen Konzentrationsverteilung den Wert Null. Für $t > 0$ steigt es an, sobald die Konzentration des Minoritätsträgers am Ort der Elektrode $B$ wächst. Der Zeitverlauf ergibt sich durch Einsetzen der Lösung (3) für $x_1 = \frac{l}{2}$ und $x_2 = l$ in Gl. (5), wobei die schnell konvergierende Summe nach dem ersten* Glied abgebrochen wird (Abb. 2):

$$\Phi(t) = \frac{kT}{|z|F} \ln \frac{c\left(\frac{l}{2}, t\right)}{c(l)} = \frac{RT}{|z|F} \ln \left[\frac{1+\beta}{2} + \frac{2(1-\beta)}{\pi} e^{-\alpha t}\right] \tag{6}$$

mit

$$\alpha = \frac{u RT \pi^2}{|z| F l^2} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{c(0)}{c(l)}$$

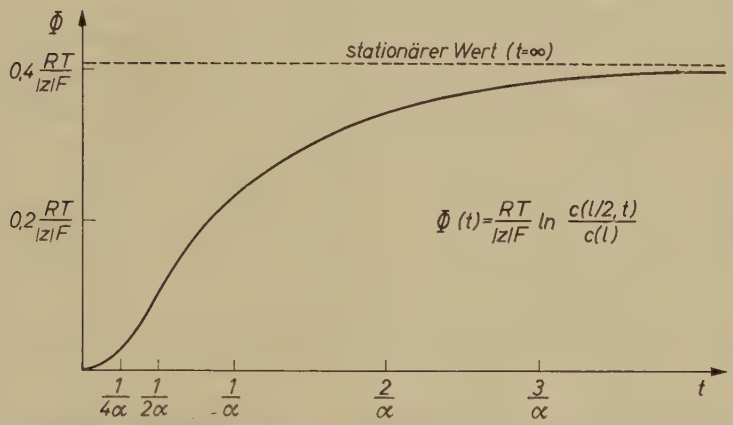


Abb. 2. Das Konzentrationspotential zwischen den Elektroden $B$ und $C$ (vgl. Abb. 1) für eine endliche Probe ($\beta = 2$ angenommen)

bzw. im halbunendlichen System durch Einsetzen des Ausdrucks (4) in Gl. (5), wenn man die Elektrode $B$ an einer Stelle ($x_1 = a$) hat, die von dem Diffusionsstrom innerhalb der Meßzeiten nicht erreicht wird:

$$\Phi(t) = \frac{kT}{|z|F} \ln \frac{c(a,t)}{c(\infty)} = \frac{RT}{|z|F} \ln \left[\beta' + (1-\beta')\, \psi\left(\frac{a}{\sqrt{\alpha' t}}\right)\right] \tag{7}$$

mit

$$\alpha' = \frac{4 u RT}{|z|F} \quad \text{und} \quad \beta' = \frac{c(0)}{c(\infty)} .$$

* Bei Meßzeiten $t > {}^1/_4\, \alpha$ ist der Fehler dieser Näherung kleiner als $2\%$, bei $t > {}^1/_2\, \alpha$ kleiner als $0{,}3\%$.

Die Messung der Zeitabhängigkeit des Potentials $\Phi$ liefert also auf Grund der Gln. (6) oder (7) sofort die Beweglichkeit der Minoritätsträger. Den Wert für $\beta$ bzw. $\beta'$ entnimmt man dabei Gl. (5) für $x_1 = 0$ und $x_2 = l$, d. h. einer stationären Messung des Potentials zwischen den beiden Oberflächenelektroden $A$ und $C$ bei definierten Randbedingungen. (Eine Messung der Einstellzeit gibt außerdem Aufschluß darüber, ob sich das elektrochemische Gleichgewicht an den Phasengrenzen Elektrode/Kristall sofort einstellt oder ob der Übergang des potentialbestimmenden Teilchens an der Phasengrenze gehemmt ist.)

Die Realisierung der zur Lösung der Gl. (2) geforderten Randbedingungen ist bereits zu Anfang auf S. 111 angedeutet worden. Dabei hat man nur Sorge zu tragen, daß der Dampf der einen Komponente nur auf den beiden Stirnflächen des Probenzylinders Zutritt hat. Das kann man etwa dadurch erreichen, daß man die Probe in ein $U$-Rohr einschmilzt, in dessen Schenkel verschiedene Partialdampfdrucke herrschen. Vor Beginn jeder Messung wird jeweils abgewartet, bis — bei gleichen Dampfdrucken auf beiden Seiten und gleichförmiger Temperatur – das Potential zwischen allen drei Meßelektroden verschwindet. Die Konzentration der diffundierenden Ladungsträger hat dann überall den gleichen Wert. Erhöht man nun den Dampfdruck an einer Stirnfläche ($x = 0$), so liegt die zur Lösung der Gl. (2) angenommene Ausgangsverteilung der Konzentration (Stufenverteilung) vor. Die Konzentrationen an den Stirnflächen der Probe ($x = 0$ und $x = l$) werden durch die während der Diffusion aufrechterhaltenen Partialdampfdrucke konstant gehalten. Die Länge der Diffusionsstrecke variiert man je nach der Größenordnung der zu bestimmenden Beweglichkeiten, um zu gut meßbaren Einstellzeiten des stationären Zustands zu kommen. Der Gradient des chemischen Potentials kann beliebig klein gemacht werden. Damit ist es möglich, auch die Konzentrationsabhängigkeit der Beweglichkeit zu bestimmen, da die Annahme konstanter Beweglichkeit für die Ableitung der Endgleichungen (6) und (7) für einen sehr kleinen Konzentrationsbereich jedenfalls immer gültig ist.

Die nach der beschriebenen Methode gewonnene Elektronenbeweglichkeit ist eine sogenannte Driftbeweglichkeit[6]. Sie ist nicht gleich der elektrischen Beweglichkeit frei im Kristall wandernder Elektronen (mikroskopischen Beweglichkeit[6]), sondern nur ein Bruch-

[6] Vgl. z. B. W. Shockley, Electrons and Holes in Semiconductors, New York 1956.

teil davon, wenn Haftstellen und Fallen wirksam sind, die die Elektronen in ihrer Diffusion durch den Kristall hemmen. Ein Vergleich mit der mikroskopischen Beweglichkeit läßt jedoch unter Umständen Schlüsse auf die Konzentration und Wirksamkeit der Elektronenfallen an Fremdeinlagerungen, Korngrenzen oder Versetzungen zu.

Herrn Prof. Dr. W. Jost danke ich sehr für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. C. Wagner für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und wertvolle Hinweise sowie Herrn Dr. H. J. Oel für zahlreiche Diskussionen.

## LEBENSLAUF

Am 31. Mai 1930 wurde ich als Sohn des Regierungsassessors a. D. Dr. iur. Fritz Heitkamp und seiner Ehefrau Else, geb. Krönig, in Recklinghausen geboren. Dem Besuch der Volksschule von Ostern 1936 bis Ostern 1940 in Wuppertal und Köln folgte die Oberschulausbildung in Köln bis März 1945 und nach einjähriger kriegsbedingter Unterbrechung in Recklinghausen bis zur Reifeprüfung im Februar 1950. Nach einer halbjährigen technischen Vorpraxis studierte ich Physik an der Technischen Hochschule Hannover und an den Universitäten Tübingen und Göttingen. Dort legte ich im Mai 1953 die Diplom-Vorprüfung und im November 1956 die Diplom-Hauptprüfung in Physik ab. Seit November 1954 bin ich im Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Jost tätig und fertigte dort von Januar 1955 bis September 1956 eine Diplomarbeit über das Thema „Über einige optische Eigenschaften des Silberjodids" an und von Dezember 1956 bis März 1959 die vorliegende Dissertation.